



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 207 187 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
22.05.2002 Patentblatt 2002/21

(51) Int Cl.7: C09D 5/44, C09D 163/00

(21) Anmeldenummer: 01125469.5

(22) Anmeldetag: 06.11.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 15.11.2000 AT 19282000

(71) Anmelder: Solutia Austria GmbH
8402 Werndorf (AT)

(72) Erfinder:

• Paar, Willibald, Dr.
8010 Graz (AT)

• Feola, Roland, Dr.

8045 Graz (AT)

• Gmoser, Johann

8045 Graz (AT)

• Friedl, Maximilian,

8101 Gratkorn (AT)

(74) Vertreter: Schweitzer, Klaus, Dr. et al

Patentanwaltskanzlei Zounek

Industriepark Kalle-Albert

Gebäude H391

Rheingaustrasse 190-196

65174 Wiesbaden (DE)

(54) Wässrige Bindemittel auf Basis von Epoxidharzen

(57) Wasserverdünnbare kationisch stabilisierte Epoxidharze **ZYX** sind erhältlich durch Umsetzung in der ersten Stufe von aromatischen oder aliphatischen Epoxidverbindungen **Z** mit aliphatischen Aminen **Y** unter Bildung von Epoxid-Amin-Addukten **ZY**, die neutralisiert und anschließend in wässriger Dispersion mit ei-

nem weiteren Epoxidharz **X** in einer zweiten Stufe reagiert werden. Die Harze **ZYX** lassen sich ohne zusätzliche Härter zu wässrigen Lacken formulieren, die gute Korrosionsschutzwirkung zeigen.

EP 1 207 187 A1

Beschreibung

[0001] Epoxidharze, insbesondere die üblicherweise kommerziell verwendeten auf Basis von Bisphenol A, sind in nicht modifizierter Form in Wasser unlöslich oder sehr schwer löslich. Grundsätzlich kann man durch Umsetzung von

5 Epoxidharzen mit Aminen und anschließender Protonierung der basischen Gruppen wasserverdünnbare, kationisch stabilisierte Harze erhalten. Ebenso ist es möglich, durch Modifikation des Epoxidharzes mit nichtionischen hydrophilen Gruppen oder mit anionischen Gruppen eine begrenzte Löslichkeit zu erreichen, die ausreicht, um einer Dispersion des betreffenden modifizierten Epoxidharzes in Wasser eine ausreichende Stabilität zu verleihen. Solche Dispersionen sind mit (weiterem) Wasser verdünnbar. Unter "wasserverdünbar" wird hier verstanden, daß eine Dispersion in Wasser sich nicht spontan entmischt und auch bei Lagerung bei Raumtemperatur (23 °C) während mindestens 7 Tagen keine makroskopische Entmischung auftritt. Das modifizierte Epoxidharz kann dann aus der wäßrigen Dispersion verarbeitet werden, nach Entfernen des Wasseranteiles durch Verdunstung oder Eindringen in das Substrat verbleibt das Harz auf der Oberfläche und bildet bei zweckmäßiger Zusammensetzung der dispersen Phase einen koaleszierten Film, der durch Zusatz von geeigneten Härtern chemisch vernetzt werden kann. Da die kationischen Epoxid-Amin-Addukte naturgemäß aus der Ringöffnung der Epoxidgruppen sekundäre Hydroxylfunktionen aufweisen, eignen sich 10 als Härter Verbindungen, die mit Hydroxygruppen unter Addition oder Kondensation reagieren, sowie auch derartige Oligomere und Polymere, wie z.B. Melaminharze, Phenolharze und (blockierte) mehrfunktionelle Isocyanate.

15 [0002] Zur Erzielung der Wasserverdünbarkeit bei den kationisch modifizierten Epoxidharzen werden die basischen Gruppen der Epoxid-Amin-Addukte mit Säuren, wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure oder Milchsäure teilweise (zu mehr 20 als 5 %) oder vollständig neutralisiert, d.h. in die Salzform überführt. Dabei ist der Gehalt an basischen Aminogruppen im Epoxid-Amin-Addukt (beispielsweise gemessen über die Aminzahl, s.u.) und der Grad von deren Neutralisation (also Anteil an kationischen Gruppen) maßgeblich für das Ausmaß der Wasserverdünbarkeit.

25 [0003] Derartige, kationisch stabilisierte Epoxid-Amin-Addukte zählen zum Stand der Technik und wurden in der Patentliteratur schon vielfach beschrieben. Vor allem auf dem Gebiet der kataphoretischen Elektrotauchlackierung werden sie in Kombination mit blockierten di- oder oligofunktionellen Isocyanaten als Härter-Komponente erfolgreich eingesetzt (siehe z.B. EP-A 0 249 850, EP-A 0 004 090, DE-A 30 41 700, DE-A 33 00 583, DE-A 33 11 513). Gegebenenfalls werden sie anschließend noch weiter mit Vernetzungskatalysatoren, Pigmenten, Füllstoffen und anderen Zusatzstoffen zu pigmentierten Lacken verarbeitet.

30 [0004] Es wurde nun gefunden, daß bestimmte wasserverdünnbare Epoxidharze, die durch eine Aufbaureaktion aus kationischen oder kationogenen mehrfunktionellen Vorprodukten mit Di- oder Polyeponiden zugänglich sind, ohne zusätzliche Härter zu Beschichtungen führen, die gute Haftung auf Metallen und mineralischen Untergründen aufweisen und einen ausgezeichneten Korrosionsschutz bieten.

35 [0005] Als "kationogen" werden solche Verbindungen bezeichnet, die bei Zusatz von Säuren in Gegenwart von Wasser Kationen bilden können.

40 [0006] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher wasserverdünnbare kationisch stabilisierte Epoxidharze **ZYX**, enthaltend Strukturausteine abgeleitet von aromatischen oder aliphatischen Epoxidverbindungen **Z** mit mindestens einer Epoxidgruppe pro Molekül, aliphatischen Aminen **Y**, die mindestens eine primäre oder sekundäre Amino-gruppe aufweisen, und Epoxidharzen **X** mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül, wobei die Mengen des Epoxidharzes **X**, des Epoxidharzes **Z** und des Amins **Y** so gewählt werden, daß die Anzahl der (bezüglich der Addition an eine Epoxidgruppe) reaktiven Hydroxyl- und/oder Amino-Gruppen des aus **Z** und **Y** gebildeten Epoxid-Amin-Addukts **ZY** mindestens gleich der der Epoxidgruppen in **X** ist. Bevorzugt werden als Komponente **Y** Mischungen von Aminen **Y1** mit mindestens einer primären Aminogruppe und gegebenenfalls einer oder mehreren tertiären Aminogruppen und Aminen **Y2**, die frei sind von primären und bevorzugt auch von tertiären Aminogruppen, mit mindestens einer sekundären Aminogruppe und gegebenenfalls einer oder mehreren Hydroxylgruppen eingesetzt. Es ist ebenfalls möglich, 45 das Epoxidharz **Z** zunächst mit einem Amin **Y2** und anschließend mit einem Amin **Y1** umzusetzen. Das Epoxid-Amin-Addukt **ZY** weist mindestens eine, bevorzugt mindestens zwei sekundäre Hydroxylgruppen und mindestens eine, bevorzugt mindestens zwei sekundäre oder tertiäre Aminogruppen auf.

50 [0007] Das Epoxid-Amin-Addukt **ZY** wird dann durch Säurezusatz zumindest teilweise (mindestens 5 % der basischen Aminogruppen werden in kationische Gruppen umgewandelt) neutralisiert und anschließend durch Zusatz von Wasser unter Rühren in eine wäßrige Dispersion überführt. Diese Dispersion hat bevorzugt einen Festkörper-Massen-anteil von 20 bis 60, insbesondere 25 bis 50 %. Zu dieser Dispersion, die dazu vorzugsweise auf eine Temperatur von mindestens 40 °C, bevorzugt 50 bis 90 °C, erwärmt wird, wird ein Epoxidharz **X** mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül zugegeben, wobei die Mengen des Epoxidharzes **X** und des Epoxid-Amin-Adduktes **ZY** so gewählt werden, daß die Anzahl der (bezüglich der Addition an eine Epoxidgruppe) reaktiven Hydroxyl- und/oder Amino-Gruppen in **ZY** mindestens gleich der der Epoxidgruppen in **X** ist; bevorzugt ist die Anzahl dieser Hydroxyl- und/oder Aminogruppen in **ZY** mindestens 10 % größer als die der Epoxidgruppen in **X**. Zur Reaktion von **X** und **ZY** wird solange bei einer Temperatur von 70 bis 99 °C, bevorzugt von 75 bis 98 °C gehalten, bis keine Epoxidgruppen in der Reaktionsmischung mehr nachweisbar sind.

[0008] Die Epoxidharze **Z** haben mindestens eine, bevorzugt zwei 1,2-Epoxygruppen und sind aliphatisch oder aromatisch. Als Monoepoxide lassen sich Glycidyläther von einwertigen aliphatischen oder aliphatisch-aromatischen Alkoholen einsetzen, bevorzugt werden die Glycidyläther von 2-Äthylhexanol, Decanol, Tridecylalkohol, Stearylalkohol und Benzylalkohol. Ebenfalls einsetzen lassen sich Glycidylester von aliphatischen oder aromatischen Monocarbonsäuren wie Glycidylneopentanoat, Glycidyloctoat, Glycidylneodecanoat sowie insbesondere die kommerziell erhältlichen Mischungen von Glycidylestern von verzweigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 Kohlenstoffatomen. Selbstverständlich sind auch Mischungen der genannten Glycidyläther und -ester geeignet. Aliphatische Diepoxide sind beispielsweise zugänglich durch Epoxidation von Diolefinen wie 1,3-Butadien oder 1,5-Hexadien, oder durch Umsetzen von Epichlorhydrin mit Dihydroxyverbindungen wie 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol oder den oligomeren Äthylen- oder Propylenglykolen. Aromatische Diepoxide sind zugänglich durch Umsetzen von Dihydroxyaromaten wie Resorcin, Dihydroxydiphenyl, Dihydroxydiphenylsulfon oder Dihydroxybenzophenon mit Epichlorhydrin. Besonders bevorzugt sind die Umsetzungsprodukte von Epichlorhydrin mit 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan oder Bis(4-hydroxyphenyl)methan (Bisphenol A und Bisphenol F). Zusätzlich zu den genannten Diepoxiden lassen sich auch die Glycidyläther von drei- oder mehrwertigen Alkoholen wie Trimethyloläthan und -propan, Pentaerythrit, D trimethylolpropan und D pentaerythrit sowie den Äthoxylierungs- und Propoxylierungsprodukten der genannten Alkohole einsetzen, wobei im Mittel mindestens zwei und maximal zwanzig Äthyleneoxy- bzw. Propyleneoxygruppen für jede der Hydroxylgruppen der genannten Alkohole bevorzugt werden. Ebenfalls geeignet sind Glycidylester von zwei- oder mehrwertigen organischen Säuren, insbesondere von Carbonsäuren wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Iso- und Terephthalsäure, Trimellith- und Trimesinsäure sowie Benzophenontetracarbonsäure. Bevorzugt ist der spezifische Epoxidgruppengehalt der eingesetzten Epoxidharze **Z** 0,5 bis 8 mol/kg ("EV-Wert" 125 bis 2000 g/mol), insbesondere 1 bis 6 mol/kg ("EV-Wert" 167 bis 1000 g/mol).

[0009] Der spezifische Epoxidgruppengehalt "SEG" ist definiert als der Quotient der Stoffmenge an Epoxidgruppen $n(\text{EP})$ in einer zu untersuchenden Probe und der Masse m_B dieser Probe (und ist damit der Kehrwert des sog. "EV-Wertes" oder des sog. "Epoxid-Äquivalentgewichts" (EEW), die in der Einheit g/mol angegeben werden); die übliche (SI-) Maßeinheit ist "mol/kg":

$$\text{SEG} = n(\text{EP}) / m_B$$

[0010] Die Amine **Y** sind aliphatische lineare verzweigte oder cyclische Amine mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen. Die Gruppe der Amine **Y** umfaßt die Amine **Y1** mit mindestens einer primären Aminogruppe und gegebenenfalls einer oder mehreren Aminogruppen, die nicht primär sind, und die Amine **Y2** mit mindestens einer sekundären Aminogruppe und gegebenenfalls einer oder mehreren Hydroxylgruppen.

[0011] Die Amine **Y1** haben mindestens eine primäre und gegebenenfalls eine oder mehrere sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen. Bevorzugt werden Diamine und Tri- oder Tetramine mit zwei bzw. drei primären Aminogruppen. Als Diamine sind besonders geeignet Äthylendiamin, 1,2- und 1,3-Propylenediamin, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, Diäthylentriamin, Triäthylentetramin und die höheren oligomeren Diaminoäthyleneimine, 1,2-, 1,3- und 1,4-Diaminocyclohexan, Isophorondiamin und 1,3-Bis(aminomethyl)cyclohexan. Geeignet sind auch primäre Mono- und Diamine mit tertiären Aminogruppen, mit mindestens einer primären und mindestens einer tertiären Aminogruppe und 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkylreste der tertiären Aminogruppe bevorzugt ausgewählt sind aus linearen und verzweigten Alkylresten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Methyl-, Äthyl-, n- und iso-Propyl- sowie n-, sek.- und iso-Butyl-Resten, bevorzugt werden 3-(N,N-Dimethylamino)-propylamin, 3-(N,N-Diäthylamino)propylamin, N-(2-Aminoäthyl)morpholin und N,N'-Bis(2-aminoäthyl)piperazin sowie Triamine, z.B. Tris(2-aminoäthyl)amin. Besonders bevorzugt sind Äthylendiamin, Diäthylentriamin und 1,4-Diaminobutan sowie N,N-Dimethyl- oder N,N-Diäthylaminopropylamin.

[0012] Die Amine **Y2** haben mindestens eine sekundäre Aminogruppe, keine primären und bevorzugt keine tertiären Aminogruppen und gegebenenfalls eine oder mehrere Hydroxylgruppen. Beispiele für geeignete Amine sind Diäthanolamin, Diisopropanolamin, N-2-Hydroxyäthylpiperazin und 2-Methylaminoäthanol.

[0013] Werden Mischungen der Amine **Y1** und **Y2** eingesetzt, so ist es bevorzugt, deren Mengen so zu wählen, daß die Anzahl der aminischen Wasserstoffatome in der Komponente **Y2** zwischen 50 und 150 %, bevorzugt zwischen 75 und 125 %, der Anzahl der aminischen Wasserstoffatome in der Komponente **Y1** liegt.

[0014] Bevorzugt werden für die Neutralisation der Addukte **ZY** organische einbasige Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, aber auch mehrbasige Säuren wie Citronensäure oder Weinsäure eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, anorganische mehrbasige Säuren wie Phosphorsäure oder Borsäure sowie deren Teilester einzusetzen.

[0015] Die Epoxidharze **X** haben mindestens zwei 1,2-Epoxygruppen und sind aliphatisch oder aromatisch. Aliphatische Diepoxide sind beispielsweise zugänglich durch Epoxidation von Diolefinen wie 1,3-Butadien oder 1,5-Hexadien, oder durch Umsetzen von Epichlorhydrin mit Dihydroxyverbindungen wie 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol oder den oligomeren oder polymeren Äthylen- oder Propylenglykolen. Aromatische Diepoxide sind zugänglich durch Umsetzen

von Dihydroxyaromaten wie Resorcin, Dihydroxydiphenyl, Dihydroxydiphenylsulfon oder Dihydroxybenzophenon mit Epichlorhydrin. Besonders bevorzugt sind die Umsetzungsprodukte von Epichlorhydrin mit 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan oder Bis(4-hydroxyphenyl)methan (Bisphenol A und Bisphenol F). Zusätzlich zu den genannten Diepoxiden lassen sich auch die Glycidyläther von drei- oder mehrwertigen Alkoholen wie Trimethyloläthan und -propan, Pentae-5
rythrit, Ditrilmethylolpropan und Dipentaerythrit sowie den Äthoxylierungs- und Propoxylierungsprodukten der genann-10
ten Alkohole einsetzen, wobei im Mittel mindestens zwei und maximal zwanzig Äthyleneoxy- bzw. Propyleneoxygruppen für jede der Hydroxylgruppen der genannten Alkohole bevorzugt werden. Ebenfalls geeignet sind Glycidylester von zwei- oder mehrwertigen organischen Säuren, insbesondere von Carbonsäuren wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Iso- und Terephthalsäure, Trimellith- und Trimesinsäure sowie Benzophenontetracarbonsäure. Bevorzugt 15
ist der spezifische Epoxidgruppengehalt der eingesetzten Epoxidharze 0,6 bis 10 mol/kg ("EV-Wert" 100 bis 1670 g/mol), insbesondere 1,2 bis 6 mol/kg ("EV-Wert" 167 bis 840 g/mol).

[0016] Die Harze **ZYX** weisen bevorzugt Aminzahlen von 40 bis 150 mg/g, und Hydroxylzahlen von 30 bis 150 mg/g auf, jeweils bezogen auf die Masse des Festharzes. Ihr Staudinger-Index beträgt bevorzugt zwischen 30 und 100 cm³/g, gemessen in N-Methylpyrrolidon bei Raumtemperatur (23 °C).

[0017] Die früher so bezeichnete "Grenzviskositätszahl", nach DIN 1342, Teil 2.4, "Staudinger-Index" J_g genannt, ist der Grenzwert der Staudinger-Funktion J_v bei abnehmender Konzentration und Schubspannung, wobei J_v die auf die Massenkonzentration $\beta_B = m_B/V$ des gelösten Stoffes B (mit der Masse m_B des Stoffes im Volumen V der Lösung) bezogene relative Viskositätsänderung ist, also $J_v = (\eta_r - 1) / \beta_B$. Dabei bedeutet $\eta_r - 1$ die relative Viskositätsänderung, gemäß $\eta_r - 1 = (\eta - \eta_s) / \eta_s$. Die relative Viskosität η_r ist der Quotient aus der Viskosität η der untersuchten Lösung 20
und der Viskosität η_s des reinen Lösungsmittels. (Die physikalische Bedeutung des Staudinger-Index ist die eines spezifischen hydrodynamischen Volumens des solvatisierten Polymerknäuels bei unendlicher Verdünnung und im Ruhezustand.) Die üblicherweise für J verwendete Einheit ist "cm³/g"; früher häufig "dl/g".

[0018] Die Aminzahl "AZ" ist gemäß DIN 53 176 definiert als der Quotient derjenigen Masse m_{KOH} an Kaliumhydroxid, die genausoviel Säure zur Neutralisation verbraucht wie eine zu untersuchende Probe, und der Masse m_B dieser Probe (Masse des Feststoffes in der Probe bei Lösungen oder Dispersionen); ihre übliche Einheit ist "mg/g".

[0019] Die Hydroxylzahl "OHZ" ist gemäß DIN 53 240 definiert als der Quotient derjenigen Masse m_{KOH} an Kaliumhydroxid, die genausoviel Hydroxylgruppen aufweist wie eine zu untersuchende Probe, und der Masse m_B dieser Probe (Masse des Feststoffes in der Probe bei Lösungen oder Dispersionen); ihre übliche Einheit ist "mg/g".

[0020] Die erhaltenen Dispersionen der Harze **ZYX** in Wasser weisen Festkörper-Massenanteile von ca. 20 bis ca. 30
60 % auf. Sie bilden nach dem Trocknen auf beliebigen Substraten, insbesondere auf metallischen Substraten wie Stahblechen, Aluminium, verzinkten Eisenblechen, phosphatierten Eisenblechen, oder auf Kunststoffen und mineralischen Untergründen wie Beton, Putz oder Stein harte und zähe Filme, die eine gute Chemikalienbeständigkeit und Wasserbeständigkeit sowie guten Glanz aufweisen.

[0021] Die Harze **ZYX** lassen sich als Alleinbindemittel in wässrigen Lacken einsetzen, wobei übliche Pigmente und 35
Lackadditive wie Fließverbesserer, Entschäumer, Konservierungsmittel und Koaleszenzhilfsmittel eingesetzt werden können. Die Lacke lassen sich auf allen genannten Substraten auftragen und bilden nach dem Trocknen Beschichtungen mit guter Beständigkeit und guter Korrosionsschutzwirkung.

[0022] Es ist erfindungsgemäß auch möglich, die Harze **ZYX** weiter zu modifizieren, indem ungesättigte Carbonsäuren **W** mit eingebaut werden. Dies kann erfolgen, indem zunächst die Epoxidharze **Z** mit den ungesättigten Carbonsäuren **W** unter Öffnung des Epoxidrings und Bildung eines Hydroxyesters **ZW** umgesetzt werden, wobei die Mengen von **Z** und **W** so gewählt werden, daß noch ein Teil der Epoxidgruppen unreaktiert bleibt, und diese Epoxidgruppen-haltigen Hydroxyester **ZW** dann mit den aliphatischen Aminen **Y** zu Carbonsäure-modifizierten Epoxid-Amin-Addukten **ZYW** reagiert werden. Eine andere Möglichkeit ist die Umsetzung der ungesättigten Carbonsäuren **W** mit den Epoxid-Amin-Addukten **ZY**, wobei die Mengen der Reaktanden **Z** und **Y** jetzt so gewählt werden müssen, daß noch unreaktierte 40
Epoxidgruppen für die Reaktion mit den ungesättigten Carbonsäuren **W** zur Verfügung stehen. Diese Verbindungen **ZYW** werden dann zumindest teilweise neutralisiert, in die wässrige Phase überführt und mit weiterem Epoxidharz **X** umgesetzt zu den fettsäurermodifizierten wasserlöslichen kationisch stabilisierten Epoxidharzen **ZWX**, auf die dann in einer weiteren Reaktion äthylenisch ungesättigte Monomere **V** in Gegenwart von radikalbildenden Initiatoren gepropft werden können. Dabei bilden sich sowohl Propolymere **ZWVX**, in denen die aus den Monomeren **V** gebildeten Polymere mit den Epoxidharzen **ZWX** chemisch gebunden sind, als auch einfache Mischungen der Emulsionspolymere aus der Polymerisation von **V** und den in Wasser dispergierten Epoxidharzen **ZWX**. Es ist auch möglich, die Polymerisation der Monomeren **V** ohne vorherige Modifikation des Epoxidharzes **ZYX** mit ungesättigten 45
Carbonsäuren **W** in Gegenwart von dessen wässriger Dispersion durchzuführen. In diesem Fall ist der Anteil der auf das Epoxidharz gepropften Polymeren im allgemeinen geringer.

[0023] Die ungesättigten Carbonsäuren **W** sind aliphatische lineare und verzweigte Carbonsäuren mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen, einer Carboxylgruppe und mindestens einer olefinischen Doppelbindung pro Molekül. Geeignet sind 50
Acrylsäure, Methacrylsäure, die Monoalkylester von Malein- und Fumarsäure, Tetrahydrophthalsäure sowie anderen ungesättigten Dicarbonsäuren, bevorzugt werden jedoch ungesättigte Fettsäuren wie Ölsäure, Erucasäure, Linolsäure,

Sorbinsäure, Linolensäure, Arachidonsäure sowie die aus natürlichen Ölen erhaltenen Mischungen wie Sonnenblumenölfettsäure, Ricinenfettsäuren, Tallölfettsäure, Sojaölfettsäuren, Saflorölfettsäuren und Leinölfettsäure.

[0024] Die Monomeren **V** besitzen mindestens eine olefinische Doppelbindung und können weitere reaktive Gruppen aufweisen, wie Hydroxylgruppen (**V1**) und Epoxidgruppen (**V2**), oder sie (**V3**) enthalten kein weiteren reaktiven Gruppen bzw. nur solche Gruppen, die nicht unter den üblichen Härtungsbedingungen umsetzbar sind. Monomere **V1** mit Hydroxylgruppen sind Hydroxyalkylester, insbesondere Hydroxyäthyl-, 2- und 3-Hydroxypropyl-, 2- und 4-Hydroxybutyl-, 6-Hydroxyhexyl- und 1-Hydroxy-2-propylester, von olefinisch ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere von Acryl- und Methacrylsäure, oder von Monoalkylestern von olefinisch ungesättigten Dicarbonsäuren wie z. B. Hydroxyäthylmethylmaleinat. Bevorzugt sind Hydroxyäthyl(meth)acrylat und die kommerziell erhältlichen Mischungen von Hydroxypropyl(meth)acrylaten. Monomere **V2** mit Epoxidgruppen sind insbesondere Glycidylester von olefinisch ungesättigten Carbonsäuren wie Glycidyl(meth)acrylat oder Glycidylmethylmaleinat. Bevorzugt werden Monomere **V3**, die außer der Doppelbindung keine weiteren reaktiven Gruppen aufweisen. Besonders geeignet sind Styrol, die Alkyester von Acryl- und Methacrylsäure wie Methylmethacrylat, Äthyl(meth)acrylat, n-, iso-, sek.- und tert.-Butyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, 2-Äthylhexyl(meth)acrylat, Vinylester von aliphatischen linearen oder verzweigten Mono-carbonsäuren wie Vinylacetat, Vinylpropionat, die Vinylester der Versatidsäuren, Vinylmethyläther, sowie Vinyl- und Vinylidenchlorid, Acrylnitril und Methacrylnitril.

[0025] Die so zugänglichen modifizierten Epoxidharz-Dispersionen **ZYWX** (Carbonsäure-modifiziert), **ZYWXV** (Carbonsäure-modifiziert und Emulsionspolymer-modifiziert) und **ZYXV** (Emulsionspolymer-modifiziert) sind in gleicher Weise wie die zuerst erwähnten Dispersionen als Bindemittel einzusetzen und ergeben ebenfalls Beschichtungen mit hervorragendem Korrosionsschutz.

[0026] In den nachfolgenden Beispielen bedeuten ebenso wie im vorhergehenden Text alle Angaben mit der Einheit "%" Massenanteile (Quotient der Masse des betreffenden Stoffes und der Masse der Mischung), soweit nicht anders angegeben. Konzentrationsangaben in "%" sind Massenanteile des gelösten Stoffes in der Lösung (Masse des gelösten Stoffes, dividiert durch die Masse der Lösung).

Beispiele:

Beispiel 1: Herstellung des Bindemittels

[0027] 960 g eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A (SEG = 2,08 mol/kg) wurden mit 105 g Diäthanolamin und 65 g Diäthyaminopropylamin zu einer 70 %igen Lösung in Methoxypropanol gelöst. Die Lösung wurde auf 95 bis 100 °C erwärmt und bei dieser Temperatur solange gehalten, bis keine freien Epoxidgruppen mehr nachweisbar waren. Durch Zugabe von Essigsäure (50 mmol auf 100 g des Festharzes, also in diesem Fall 33,9 g) wurden die Amingruppen neutralisiert. Die neutralisierte Harzlösung wurde mit Wasser verdünnt zu einer Dispersion mit einem Festkörper-Massenanteil von 35 %.

[0028] Nach Erwärmen auf 80 °C wurde zu der wässrigen Dispersion 200 g eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A (SEG = 5,26 mol/kg) zugegeben. Die Mischung wurde so lange unter Rühren bei 80 bis 95 °C gehalten, bis keine Epoxidgruppen in der Reaktionsmischung mehr nachweisbar waren. Das Harz hatte einen Staudinger-Index von 70 cm³/g, gemessen in N-Methylpyrrolidon bei 23 °C.

Beispiel 2: Herstellung eines Lackes

[0029] Die Bindemittel-Dispersion aus Beispiel 1 wurde durch Zugabe von entionisiertem Wasser auf einen Festkörper-Massenanteil von 33 % eingestellt. Zu 250 g der erhaltenen Dispersion wurden 102 g Titandioxidpigment (Kronos @CL 2000), 46 g Talcum (@Microtalc AT Extra der Fa. Norwegian Talc) und 23 g Zinkphosphat (@Heukophos ZPO der Fa. Heubach) als Aktivpigment versetzt und die Mischung auf einer Perlmühle angerieben. Der resultierende Lack wurde auf ein nicht vorbehandeltes Stahlblech mit einer Trockenfilm-Schichtdicke von 40 µm aufgetragen. Nach 24 Stunden Trocknung bei Raumtemperatur wurde eine Pendelhärte nach König von 97 s gemessen. Das Blech wurde einem Salzsprühtest (ASTM B 117-64, 120 Stunden) unterzogen, die Unterwanderung am Schnitt betrug 0,5 mm.

[0030] Es zeigt sich in diesen Beispielen, daß ein mit diesem Bindemittel hergestellter Lack ohne Härter in angemessener Zeit zu einem harten Film trocknet. Die Korrosionsschutzwirkung ist ausgezeichnet.

Beispiel 3: Epoxidharz-Zwischenprodukt

[0031] 1900 g eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A mit einem spezifischen Epoxidgruppengehalt von 2,1 mol/kg wurden in Methoxypropanol mit 420 g Tallölfettsäure, 102 g Dimethylaminopropylamin und 53 g Diäthanolamin zu einer 70 %igen Lösung gelöst und bei 110 °C bis zum vollständigen Verbrauch der Epoxidgruppen reagiert. Anschließend wurden 60 mmol Essigsäure auf 100 g des Festharzes zugegeben, und mit voll entsalztem Wasser auf

einen Feststoffgehalt von 40 % verdünnt.

Zu dieser wäßrigen Lösung wurde bei 90 °C innerhalb von einer Stunde 250 g Bisphenol A-Diglycidyläther zugegeben und die Mischung wurde unter Rühren gehalten, bis keine Epoxidgruppen mehr nachweisbar waren. Durch weiteren Zusatz von Wasser wurde auf einen Festkörper-Massenanteil von 30 % verdünnt.

5

Beispiel 4

[0032] Zu 333 g des Epoxidharz-Zwischenprodukts aus Beispiel 3 wurden 1 g tert.-Butylhydroperoxid zugegeben und diese Mischung auf 70 °C erhitzt. Zu dieser Mischung wurde bei 70 °C während 4 Stunden eine Monomerenmis-
10 schung bestehend aus 30 g Styrol, 30 g 2-Äthylhexylacrylat, 40 g Methylmethacrylat und 18 g Butylglykol zugegeben. Gleichzeitig wurde eine Lösung von 0,15 g Ascorbinsäure in 35 g voll entsalztem Wasser zugetropft.

Anschließend wurde die Temperatur eine Stunde bei 70 °C gehalten. Danach wurden weitere 0,1 g Ascorbinsäure gelöst in 25 g Wasser zugegeben und das Produkt eine weitere Stunde bei 70 °C gerührt.

[0033] Die Analyse ergab folgende Werte

15

Gehalt an nichtflüchtigen Anteilen: 39,7 % DIN EN ISO 3251 (1 Stunde, 125 °C)

Viskosität: 120 mPa·s DIN EN ISO 3219 (23 °C, 100 s⁻¹)

Beispiel 5:

20

[0034] Zu 333 g des Epoxidharz-Zwischenprodukts aus Beispiel 3 wurden 1 g tert.-Butylhydroperoxid zugegeben und diese Mischung auf 70 °C erhitzt. Zu dieser Mischung wurde bei 70 °C während 4 Stunden eine Monomerenmis-
25 schung bestehend aus 30 g Styrol, 30 g 2-Äthylhexylacrylat, 30 g Methylmethacrylat, 10 g Glycidylmethacrylat und 18 g Butylglykol zugegeben. Gleichzeitig wurde eine Lösung von 0,15 g Ascorbinsäure in 35 g voll entsalztem Wasser zugetropft.

Anschließend wurde Temperatur eine Stunde bei 70 °C gehalten. Danach wurden weitere 0,1 g Ascorbinsäure gelöst in 25 g Wasser zugegeben und das Produkt eine weitere Stunde bei 70 °C gerührt.

[0035] Die Analyse ergab folgende Werte

30

Gehalt an nichtflüchtigen Anteilen: 39,2 % DIN EN ISO 3251 (1 Stunde, 125 °C)

Viskosität: 90 mPa·s DIN EN ISO 3219 (23 °C, 100 s⁻¹)

Patentansprüche

35

1. Wasserverdünnbare kationisch stabilisierte Epoxidharze **ZYX**, die erhältlich sind durch mehrstufige Umsetzung, wobei zunächst aromatische oder aliphatische Epoxidverbindungen **Z** mit mindestens einer Epoxidgruppe pro Molekül mit aliphatischen Aminen **Y**, die mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen, unter Bildung von Epoxid-Amin-Addukten **ZY** umgesetzt werden, welche durch Säurezusatz zumindest teilweise neutralisiert und anschließend in eine wäßrige Dispersion überführt werden und durch Reaktion mit einem Epoxidharz **X** mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül in die Harze **ZYX** umgewandelt werden, wobei die Mengen des Epoxidharzes **X** und des Epoxid-Amin-Adduktes **ZY** so gewählt werden, daß die Anzahl der (bezüglich der Addition an eine Epoxidgruppe) reaktiven Hydroxyl- und/oder Amino-Gruppen in **ZY** mindestens gleich der der Epoxidgruppen in **X** ist.

45

2. Wasserverdünnbare kationisch stabilisierte Epoxidharze **ZYX** nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Amine **Y** ausgewählt sind aus Aminen **Y1** mit mindestens einer primären Aminogruppe und gegebenenfalls einer oder mehreren tertiären Aminogruppen und Aminen **Y2** mit mindestens einer sekundären Aminogruppe und gegebenenfalls einer oder mehreren Hydroxylgruppen.

50

3. Wasserverdünnbare kationisch stabilisierte Epoxidharze **ZYX** nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Amine **Y** Mischungen sind aus Aminen **Y1** mit mindestens einer primären Aminogruppe und gegebenenfalls einer oder mehreren tertiären Aminogruppen und Aminen **Y2** mit mindestens einer sekundären Aminogruppe und gegebenenfalls einer oder mehreren Hydroxylgruppen.

55

4. Wasserverdünnbare kationisch stabilisierte Epoxidharze **ZYX** nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Epoxidverbindungen **Z** zuerst mit einem Amin **Y2** mit mindestens einer sekundären Aminogruppe und anschließend mit einem Amin **Y1** mit mindestens einer primären Aminogruppe umgesetzt werden.

5. Wasserverdünnbare kationisch stabilisierte Epoxidharze **ZYX** nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** Epoxidharze **Z** zwei 1,2-Epoxygruppen aufweisen.

6. Wasserverdünnbare kationisch stabilisierte Epoxidharze **ZYX** nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Epoxidharze **Z** abgeleitet sind von Bisphenol A oder Bisphenol F oder deren Mischungen.

10 7. Wasserverdünnbare kationisch stabilisierte Epoxidharze **ZYX** nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Epoxidharze **X** ausgewählt sind aus Epoxidharzen abgeleitet von Bisphenol A, Bisphenol F, deren Mischungen, sowie Glycidyläthern von mehrwertigen Alkoholen ausgewählt aus Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Pentae-
rythrit, D trimethyloläthan und -propan und Dipentaerythrit sowie deren Äthoxylierungs- und propoxylierungsprodukten.

15 8. Wasserverdünnbare kationisch stabilisierte Epoxidharze **ZYX** nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Harze Aminzahlen von 40 bis 150 mg/g und Hydroxylzahlen von 30 bis 150 mg/g aufweisen, und ihr Staudinger-Index zwischen 30 und 100 cm³/g (gemessen in N-Methylpyrrolidon) liegt.

9. Wasserverdünnbare kationisch stabilisierte Epoxidharze nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Epoxid-Amin-Addukte **ZY** durch mit ungesättigten Carbonsäuren **W** modifizierte Epoxid-Amin-Addukten **ZYW** ersetzt sind, die schließlich durch Reaktion mit den Epoxidharzen **X** die modifizierten Epoxidharze **ZYWX** ergeben.

20 10. Wasserverdünnbare kationisch stabilisierte Epoxidharze **ZYWX** nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die modifizierten Epoxid-Amin-Addukte **ZYW** Umsetzungsprodukte von aliphatischen Aminen **Y** mit Umsetzungsprodukten **ZW** von Epoxidverbindungen **Z** mit ungesättigten Carbonsäuren **W** umfassen.

25 11. Wasserverdünnbare kationisch stabilisierte Epoxidharze **ZYWX** nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die modifizierten Epoxid-Amin-Addukte **ZYW** Umsetzungsprodukte von ungesättigten Carbonsäuren **W** mit Epoxid-Amin-Addukten **ZY** von Epoxidverbindungen **Z** mit aliphatischen Aminen **Y** umfassen.

30 12. Wasserverdünnbare kationisch stabilisierte Epoxidharze, **dadurch gekennzeichnet, daß** in Gegenwart von Epoxidharzen **ZYX** nach Anspruch 1 eine Polymerisationsreaktion im wäßrigen Medium durchgeführt wird, wobei äthylenisch ungesättigte Monomere **V** ausgewählt aus Hydroxygruppen-haltigen Monomeren **V1**, Epoxidgruppen-haltigen Monomeren **V2** und ungesättigten Monomeren **V3**, die keine der vorgenannten reaktiven Gruppen zusätzlich enthalten, ausgelöst durch einen Radikalinitiator polymerisiert werden.

35 13. Wasserverdünnbare kationisch stabilisierte Epoxidharze, **dadurch gekennzeichnet, daß** in Gegenwart von Epoxidharzen **ZYXW** nach Anspruch 9 eine Polymerisationsreaktion im wäßrigen Medium durchgeführt wird, wobei äthylenisch ungesättigte Monomere **V** ausgewählt aus Hydroxygruppen-haltigen Monomeren **V1**, Epoxidgruppen-haltigen Monomeren **V2** und ungesättigten Monomeren **V3**, die keine der vorgenannten reaktiven Gruppen zusätzlich enthalten, ausgelöst durch einen Radikalinitiator polymerisiert werden.

40 14. Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren kationisch stabilisierten Epoxidharzen **ZYX**, **dadurch gekennzeichnet, daß** in einer ersten Stufe aromatische oder aliphatische Epoxidverbindungen **Z** mit aliphatischen Aminen **Y**, ausgewählt aus Aminen **Y1** mit mindestens einer primären Aminogruppe und Aminen **Y2** mit mindestens einer sekundären Aminogruppe, umgesetzt werden zu einem Epoxid-Amin-Addukt **ZY**, dieses anschließend durch Säurezusatz zumindest teilweise neutralisiert und in eine wäßrige Dispersion überführt wird, und anschließend in einer zweiten Stufe mit einer Epoxidverbindung **X** umgesetzt wird, wobei die Menge an **X** so bemessen ist, daß die Anzahl der bezüglich der Addition an einen Epoxidgruppe reaktiven Hydroxyl- und/oder Aminogruppen in **ZY** um mindestens 10 % größer ist als die Zahl der Epoxidgruppen in **X**, und daß die Umsetzung von **ZY** und **X** so lange vorgenommen wird, bis keine Epoxidgruppen mehr in der Reaktionsmischung nachweisbar sind.

45 15. Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren kationisch stabilisierten Epoxidharzen **ZYWX** gemäß Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** anstelle der Epoxide **Z** Umsetzungsprodukte **ZW** von Epoxiden **Z** mit ungesättigten Carbonsäuren **W** zur Reaktion mit den Aminen **Y** eingesetzt werden.

50 16. Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren kationisch stabilisierten Epoxidharzen **ZYWX** gemäß Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Epoxid-Aminaddukte **ZY**, die noch unreagierte Epoxidgruppen aufweisen, mit ungesättigten Monocarbonsäuren **W** vor der Neutralisation umgesetzt werden.

EP 1 207 187 A1

17. Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren kationisch stabilisierten Epoxidharzen gemäß Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine durch radikalische Initiatoren ausgelöste Emulsionspolymerisation von äthylenisch ungesättigten Monomeren V in Gegenwart der wäßrigen Dispersion der Epoxidharze **ZYWX** anschließend an deren Herstellung vorgenommen wird.

5

18. Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren kationisch stabilisierten Epoxidharzen gemäß Anspruch 15 oder 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine durch radikalische Initiatoren ausgelöste Emulsionspolymerisation von äthylenisch ungesättigten Monomeren V in Gegenwart der wäßrigen Dispersion der Epoxidharze **ZYWX** anschließend an deren Herstellung vorgenommen wird.

10

19. Wäßrige Lacke, enthaltend wasserverdünnbare kationisch stabilisierte Epoxidharze **ZYX** nach Anspruch 1 als Bindemittel.

20. Wäßrige Lacke, enthaltend wasserverdünnbare kationisch stabilisierte Epoxidharze gemäß Anspruch 9 als Bindemittel.

15

21. Wäßrige Lacke, enthaltend wasserverdünnbare kationisch stabilisierte Epoxidharze gemäß Anspruch 12 als Bindemittel.

22. Wäßrige Lacke, enthaltend wasserverdünnbare kationisch stabilisierte Epoxidharze gemäß Anspruch 13 als Bindemittel.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 12 5469

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)		
A	EP 0 012 463 A (SHELL INT RESEARCH) 25. Juni 1980 (1980-06-25) * Seite 17; Beispiel 1B * ---	1-22	C09D5/44 C09D163/00		
X	DE 197 11 398 C (HERBERTS & CO GMBH) 10. Juni 1998 (1998-06-10) * Beispiel 5 * ---	1,2,5-7, 14,19			
A	US 4 370 453 A (OMIKA HIROYOSHI ET AL) 25. Januar 1983 (1983-01-25) * Spalte 2, Zeile 7 - Zeile 20 * * Spalte 4, Zeile 60 - Spalte 5, Zeile 5 * * Spalte 2, Zeile 21 - Zeile 33 * * Spalte 5, Zeile 6 - Zeile 15 * * Spalte 9, Zeile 39 - Zeile 56 * * Spalte 10, Zeile 5 - Zeile 10 * * Spalte 6, Zeile 54 - Spalte 9, Zeile 10 * * Spalte 8, Zeile 37 - Zeile 66 * ---	1-22			
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 5px;">RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.7)</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">C09D</td> </tr> </table>				RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.7)	C09D
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.7)					
C09D					
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer			
MÜNCHEN	14. Februar 2002	Marquis, D			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			
X : vor besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenfikatur					

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 12 5469

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

14-02-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0012463	A	25-06-1980		AT 1293 T AU 528342 B2 AU 5332279 A CA 1143498 A1 DE 2963277 D1 EP 0012463 A1 ES 486439 A1 JP 1511134 C JP 55080436 A JP 63058866 B US 4332711 A US 4405763 A US 4401774 A US 4352842 A US 4397990 A ZA 7906485 A		15-07-1982 28-04-1983 19-06-1980 22-03-1983 19-08-1982 25-06-1980 16-06-1980 09-08-1989 17-06-1980 17-11-1988 01-06-1982 20-09-1983 30-08-1983 05-10-1982 09-08-1983 26-11-1980
DE 19711398	C	10-06-1998		DE 19711398 C1 BR 9808405 A WO 9841586 A1 EP 0970152 A1 JP 2001516379 T US 6268409 B1		10-06-1998 16-05-2000 24-09-1998 12-01-2000 25-09-2001 31-07-2001
US 4370453	A	25-01-1983		JP 1451122 C JP 56151777 A JP 62061077 B CA 1180489 A1 DE 3116816 A1 FR 2481307 A1 GB 2075513 A, B IT 1136583 B		25-07-1988 24-11-1981 19-12-1987 01-01-1985 11-03-1982 30-10-1981 18-11-1981 03-09-1986